



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월25일

(11) 등록번호 10-2722877

(24) 등록일자 2024년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 15/08 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01) B32B 7/12 (2019.01)

(52) CPC특허분류

B32B 15/08 (2013.01)

B32B 27/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0046547

(22) 출원일자 2019년04월22일

심사청구일자 2022년03월03일

(65) 공개번호 10-2019-0126710

(43) 공개일자 2019년11월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2018-088642 2018년05월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2016195084 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

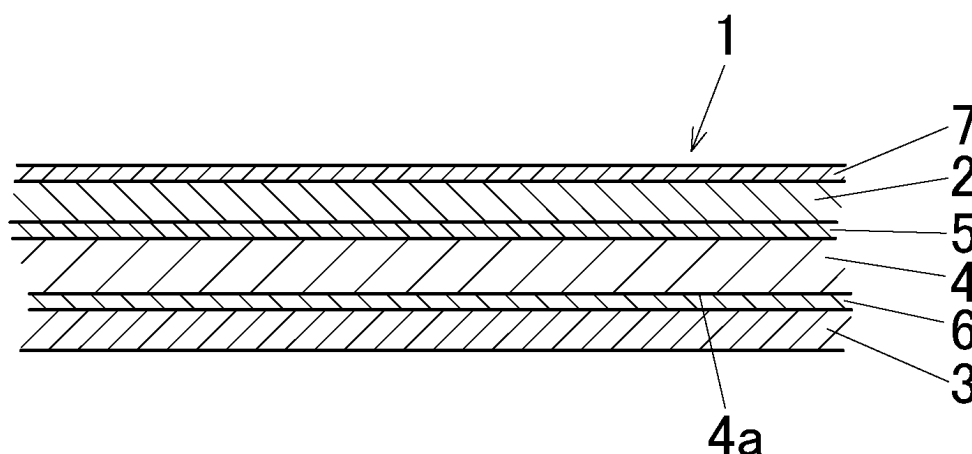
심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 축전 디바이스용 외장재 및 축전 디바이스

(57) 요약

외측층으로서의 내열성 수지층(2)과, 내측층으로서의 열융착성 수지층(3)과, 이들 양층 사이에 배치된 금속박층(4)을 포함하고, 내열성 수지층(2)의 또한 외측에 보호 수지층(7)이 적층되고, 보호 수지층(7)은, 수지와, 해당 수지에 대하여 상용성을 갖지 않는 스페이서제를 함유하고, 스페이서제의 일부가 보호 수지층(7)의 표면으로부터 외측으로 돌출된 구성으로 한다. 이 구성에 의해, 내찰과성이 우수함과 함께, 성형성도 우수하고, 또한 성형에 의한 변색이 발생하기 어려운 축전 디바이스용 외장재를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/40 (2013.01)

B32B 7/12 (2019.01)

H01G 11/78 (2023.08)

H01M 50/116 (2023.08)

H01M 50/124 (2023.08)

B32B 2439/00 (2024.08)

B32B 2457/10 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2015077978 A

W02015045887 A1

W02018008767 A1

JP2014044806 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

외측층으로서의 내열성 수지층과, 내측층으로서의 열융착성 수지층과, 이들 양층 사이에 배치된 금속박층을 포함하는 축전 디바이스용 외장재이며,

상기 내열성 수지층의 더 외측에 보호 수지층이 적층되고,

상기 보호 수지층은 수지와, 해당 수지에 대하여 상용성을 갖지 않는 스페이서제를 함유하고,

상기 스페이서제의 일부가 상기 보호 수지층의 표면으로부터 외측으로 돌출되어 있고,

상기 스페이서제는 복수 개의 스페이서제의 응집물 형태로 상기 보호 수지층 내에 함유되어 있고,

상기 스페이서제 응집물이, 상기 보호 수지층의 표면으로부터 외측으로 돌출되어 있는 돌출 높이가 $1\mu\text{m}$ 이상인 것을 특징으로 하는 축전 디바이스용 외장재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 응집물을 구성하는 각 스페이서제의 평균 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 축전 디바이스용 외장재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보호 수지층 중에 있어서의 상기 스페이서제 응집물의 평면으로 본 평균 긴 직경이 $10\mu\text{m}$ 내지 $120\mu\text{m}$ 의 범위인 축전 디바이스용 외장재.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보호 수지층의 표면으로부터 상기 스페이서제 응집물이 외측으로 돌출되어 있는 돌출 높이가 $1\mu\text{m}$ 이상인 돌출 부분의 평면으로 본 면적은, 상기 보호 수지층의 전체의 평면으로 본 면적의 4% 내지 20%인 축전 디바이스용 외장재.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 스페이서제는, 왁스류 및 폴리머 파우더로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 스페이서제인 축전 디바이스용 외장재.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 스페이서제의 용점이 90°C 내지 350°C 인 축전 디바이스용 외장재.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보호 수지층에 있어서의 상기 스페이서제의 함유율이 2질량% 내지 20질량%인 축전 디바이스용 외장재.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지가 폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응 생성 수지인 축전 디바이스용 외장재.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보호 수지층은, 미립자를 포함하는 매트제를 추가로 함유하고, 상기 보호 수지층의 평면으로 보아 해당 보호 수지층 중의 상기 매트제의 평균 긴 직경이 $0.3\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 의 범위인 축전 디바이스용 외장재.

청구항 10

제1항에 기재된 축전 디바이스용 외장재의 성형체를 포함하는 축전 디바이스용 외장 케이스.

청구항 11

축전 디바이스 본체부와,

제1항 또는 제2항에 기재된 축전 디바이스용 외장재 및/또는 제10항에 기재된 축전 디바이스용 외장 케이스를 포함하는 외장 부재를 구비하고,

상기 축전 디바이스 본체부가, 상기 외장 부재로 외장되어 있는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스마트 폰, 태블릿 등의 휴대 기기에 사용되는 전지나 콘덴서, 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 풍력 발전, 태양광 발전, 야간 전기의 축전용으로 사용되는 전지나 콘덴서 등의 축전 디바이스용 외장재 및 해당 외장재로 외장된 축전 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 스마트 폰, 태블릿 단말기 등의 모바일 전기 기기의 박형화, 경량화에 수반하여, 이들에 탑재되는 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지, 리튬 이온 캐패시터, 전기 이중층 콘덴서 등의 축전 디바이스의 외장재로서는, 종래의 금속 캔 대신에, 내열성 수지층(기재층)/외측 접착제층/금속박층/내측 접착제층/열융착성 수지층(내측 실란트층)을 포함하는 적층체가 사용되고 있다(특허문헌 1 참조). 또한, 전기 자동차 등의 전원, 축전 용도의 대형 전원, 캐패시터 등도 상기 구성의 적층체(외장재)로 외장되는 일도 증가되고 있다. 상기 외장재에 대하여 스트레치 성형이나 딥 드로잉 성형이 행해짐으로써, 대략 직육면체 형상 등의 입체 형상으로 성형된다. 이러한 입체 형상으로 성형함으로써, 축전 디바이스 본체부를 수용하기 위한 수용 공간을 확보할 수 있다.

[0003] 또한, 외장재의 보호나 성형성의 향상을 도모하기 위해서 상기 기재층의 외측에 매트니스(matt varnish)층을 마련한 구성의 것도 제안되어 있다(특허문헌 2 참조). 상기 매트니스층으로서, 예를 들어 셀룰로오스계, 폴리아미드계, 염화비닐아세테이트계, 변성 폴리올레핀계, 고무계, 아크릴계, 우레탄계 등의 올레핀계, 또는 알키드계 합성 수지에 실리카계, 카울린계 등의 무기 재료계 매트제를 적량 첨가한 매트니스가 예시되어 있다(특허문헌 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2003-288865호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2011-54563호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 그런데, 상기 종래의 외장재에 스트레치 성형 등의 성형을 행하여 외장 케이스를 얻었을 경우에는, 외장 케이스의 표면에 변색이 생긴다고 하는 문제가 있었다.
- [0006] 또한, 종래의 외장재에서는, 반송시 등에 있어서의 찰과에 의해 찰상 등의 외관 불량 발생이 생기기 쉽다는 문제도 있었다.
- [0007] 본 발명은 이러한 기술적 배경을 감안하여 이루어진 것으로, 내찰과성이 우수함과 함께, 성형성도 우수하고, 또한 성형에 의한 변색이 생기기 어려운 축전 디바이스용 외장재 및 해당 외장재로 외장된 축전 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 이하의 수단을 제공한다.
- [0009] [1] 외측층으로서의 내열성 수지층과, 내측층으로서의 열융착성 수지층과, 이들 양층 사이에 배치된 금속박층을 포함하는 축전 디바이스용 외장재이며,
- [0010] 상기 내열성 수지층의 외측에 보호 수지층이 추가로 적층되어,
- [0011] 상기 보호 수지층은, 수지와, 해당 수지에 대하여 상용성을 갖지 않는 스페이서제를 함유하고,
- [0012] 상기 스페이서제의 일부가 상기 보호 수지층의 표면으로부터 외측으로 돌출되어 있는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스용 외장재.
- [0013] [2] 상기 스페이서제는, 복수개의 스페이서제의 응집물의 형태로 상기 보호 수지층 중에 함유되어 있는 전항 1에 기재된 축전 디바이스용 외장재.
- [0014] [3] 상기 응집물을 구성하는 각 스페이서제의 평균 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 전항 2에 기재된 축전 디바이스용 외장재.
- [0015] [4] 상기 보호 수지층 중에 있어서의 상기 스페이서제 응집물의 평면으로 본 평균 긴 직경이 $10\mu\text{m}$ 내지 $120\mu\text{m}$ 의 범위인 전항 2 또는 3에 기재된 축전 디바이스용 외장재.
- [0016] [5] 상기 스페이서제 응집물이, 상기 보호 수지층의 표면으로부터 외측으로 돌출되어 있는 돌출 높이가 $1\mu\text{m}$ 이상인 전항 2 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.
- [0017] [6] 상기 보호 수지층의 표면으로부터 상기 스페이서제 응집물이 외측으로 돌출되어 있는 돌출 높이가 $1\mu\text{m}$ 이상인 돌출 부분의 평면으로 본 면적은, 상기 보호 수지층의 전체의 평면으로 본 면적의 4% 내지 20%인 전항 2 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.
- [0018] [7] 상기 보호 수지층의 표면으로부터 상기 스페이서제 응집물이 외측으로 돌출되어 있는 돌출 높이가 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이며, 상기 보호 수지층 중의 상기 스페이서제 응집물의 평면으로 본 평균 긴 직경이 $10\mu\text{m}$ 내지 $120\mu\text{m}$ 의 범위인 전항 2 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.
- [0019] [8] 상기 스페이서제는, 왁스류 및 폴리머 파우더로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 스페이서제인 전항 1 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.
- [0020] [9] 상기 스페이서제의 용점이 90°C 내지 350°C 인 전항 1 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.
- [0021] [10] 상기 보호 수지층에 있어서의 상기 스페이서제의 함유율이 2질량% 내지 20질량%인 전항 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.
- [0022] [11] 상기 수지가, 폴리오올과 폴리이소시아네이트의 반응 생성 수지인 전항 1 내지 10 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.
- [0023] [12] 상기 보호 수지층은, 미립자를 포함하는 매트제를 추가로 함유하고, 상기 보호 수지층의 평면으로 볼 때 해당 보호 수지층 중의 상기 매트제의 평균 긴 직경이 $0.3\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 의 범위인 전항 1 내지 11 중 어느 한 항

에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

- [0024] [13] 전항 1 내지 12 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재의 성형체를 포함하는 축전 디바이스용 외장 케이스.
- [0025] [14] 축전 디바이스 본체부와,
- [0026] 전항 1 내지 12 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재 및/또는 전항 13에 기재된 축전 디바이스용 외장 케이스를 포함하는 외장 부재를 구비하고,
- [0027] 상기 축전 디바이스 본체부가, 상기 외장 부재로 외장되어 있는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

발명의 효과

- [0028] [1]의 발명에서는, 내열성 수지층의 더 외측에 마련된 보호 수지층은 수지와, 해당 수지에 대하여 상용성을 갖지 않는 스페이서제를 함유하고, 스페이서제(응집물을 포함함)의 일부가, 보호 수지층의 표면으로부터 외측으로 돌출되어 있기 때문에, 본 발명의 축전 디바이스용 외장재는, 내찰과성이 우수하다. 또한, 본 발명의 축전 디바이스용 외장재를 성형할 때에는, 스페이서제(응집물을 포함함)의 일부가 보호 수지층의 표면으로부터 외측으로 돌출되어 있음으로써, 성형 형의 성형면과 보호 수지층이 직접 접촉되는 것이 방지되므로, 성형성이 우수함과 함께, 성형한 외장재에 변색이 생기기 어렵다.
- [0029] [2]의 발명에서는, 스페이서제는, 복수개의 스페이서제의 응집물의 형태로 보호 수지층 중에 함유되어 있으므로, 성형 형의 성형면과 스페이서제 응집물(응집물의 돌출 부분)이 접촉했을 때 응집물이 무너지기 쉬워서 미끄럼성이 양호하고, 성형성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0030] [3]의 발명에서는, 응집물을 구성하는 각 스페이서제의 평균 입자 직경이 $5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이므로, 성형 형의 성형면과 응집물이 접촉했을 때 응집물이 보다 무너지기 쉬워져 미끄럼성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0031] [4]의 발명에서는, 보호 수지층 중에 있어서의 스페이서제 응집물의 평면으로 본 평균 긴 직경이 $30\mu\text{m}$ 내지 $120\mu\text{m}$ 의 범위이기 때문에, 성형 형의 성형면과 보호 수지층이 직접 접촉되는 것을 충분히 방지할 수 있다.
- [0032] [5]의 발명에서는, 스페이서제 응집물이, 보호 수지층의 표면으로부터 외측으로 돌출되어 있는 돌출 높이가 $1\mu\text{m}$ 이상이므로, 외장재의 내찰과성을 보다 향상시킬 수 있음과 함께, 성형한 외장재에 있어서의 성형에 의한 변색 발생을 보다 한층 방지할 수 있다.
- [0033] [6]의 발명에서는, 성형 형의 성형면과 보호 수지층이 직접 접촉되는 것을 보다 충분히 방지할 수 있다.
- [0034] [7]의 발명에서는, 성형 형의 성형면과 보호 수지층이 직접 접촉되는 것을 보다 충분히 방지할 수 있다.
- [0035] [8]의 발명에서는, 상기 특정 스페이서제를 사용하고 있으므로, 상기 보호 수지층 중에 있어서의 스페이서제(스페이서제 응집물을 포함함)의 분산성이 양호하고, 보호 수지층의 표면으로부터 균일하게 외측 돌출부를 형성할 수 있고, 우수한 내찰과성 및 우수한 성형성을 안정적으로 확보할 수 있다.
- [0036] [9]의 발명에서는, 스페이서제의 용점이 90°C 내지 180°C 이기 때문에, 보호 수지층의 형성 시의 건조 시에 스페이서제가 용해되지 않고 보호 수지층을 형성할 수 있음과 함께, 전지 요소를 외장재로 열밀봉할 때에 스페이서제의 형상을 유지할 수 있다.
- [0037] [10]의 발명에서는, 보호 수지층에 있어서의 스페이서제의 함유율이 2질량% 내지 20질량%이며, 2질량% 이상이면 우수한 내찰과성 및 우수한 성형성을 충분히 확보할 수 있음과 함께, 20질량% 이하이면 보호 수지층의 보호 기능을 충분히 발현시킬 수 있다.
- [0038] [11]의 발명에서는, 외장재의 내약품성(내용제성, 내산성 등)을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0039] [12]의 발명에서는, 보호 수지층은, 미립자를 포함하는 매트제를 추가로 함유하고, 상기 보호 수지층의 평면으로 볼 때 해당 보호 수지층 중의 상기 매트제의 평균 긴 직경이 $0.3\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 의 범위이기 때문에, 매트 느낌의 외관의 조정을 용이하게 행할 수 있고, 원하는 외관을 확실하게 발현시킬 수 있다.
- [0040] [13]의 발명에 의하면, 내찰과성이 우수함과 함께, 양호하게 성형된 변색이 없는 축전 디바이스용 외장 케이스를 제공할 수 있다.
- [0041] [14]의 발명에서는, 내찰과성이 우수한 외장 부재로 외장된 축전 디바이스를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은, 본 발명에 관한 축전 디바이스용 외장재의 일 실시 형태를 나타내는 단면도이다.
- 도 2는, 외측층과 보호층의 일부를 확대하여 모식적으로 나타내는 단면도이다.
- 도 3은, 본 발명에 관한 축전 디바이스의 일 실시 형태를 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 본 발명에 관한 축전 디바이스용 외장재(1)의 일 실시 형태를 도 1에 도시한다. 이 축전 디바이스용 외장재(1)는, 금속박층(4)의 한쪽 면(상면)에 제1 접착제층(5)을 통하여 내열성 수지층(외측층)(2)이 적층 일체화됨과 함께, 상기 금속박층(4)의 다른 쪽 면(하면)에 제2 접착제층(6)을 통하여 열융착성 수지층(내측층)(3)이 적층 일체화되고, 상기 내열성 수지층(2)의 외측에(상기 내열성 수지층(2)에 있어서의 상기 금속박층(4)측과는 반대 측에) 보호 수지층(7)이 적층된 구성을 포함한다. 본 실시 형태에서는, 상기 내열성 수지층(2)의 외면에(상기 내열성 수지층(2)에 있어서의 상기 금속박층(4)측과는 반대측 면에) 직접 상기 보호 수지층(7)이 적층되어 있다(도 1 참조). 또한, 본 실시 형태에서는, 상기 내열성 수지층(2)의 외면에 직접, 그라비아 코팅법에 의해 수지 조성물이 도포되어 상기 보호 수지층(7)이 적층되어 있다.
- [0044] 상기 내열성 수지층(외측층)(2)은, 외장재(1)로서 양호한 성형성을 확보하는 역할을 주로 담당하는 부재인, 즉 성형 시의 금속박의 네킹에 의한 파단을 방지하는 역할을 담당하는 것이다.
- [0045] 상기 내열성 수지층(외측층)(2)을 구성하는 내열성 수지로서는, 축전 디바이스용 외장재(1)를 히트 시일할 때의 히트 시일 온도에서 용융되지 않는 내열성 수지를 사용한다. 상기 내열성 수지로서는, 열융착성 수지층(3)을 구성하는 수지의 용점보다 10℃ 이상 높은 용점을 갖는 내열성 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 열융착성 수지층(3)을 구성하는 수지의 용점보다 20℃ 이상 높은 용점을 갖는 내열성 수지를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0046] 상기 내열성 수지층(외측층)(2)으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 연신 나일론 필름 등의 연신 폴리아미드 필름, 연신 폴리에스테르 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도 상기 내열성 수지 연신 필름층(2)으로서, 2축 연신 나일론 필름 등의 2축 연신 폴리아미드 필름, 2축 연신 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 필름, 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 또는 2축 연신 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 필름을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 내열성 수지 연신 필름층(2)으로서, 동시 2축 연신법에 의해 연신된 내열성 수지 2축 연신 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 나일론으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 6나일론, 6,6나일론, MXD나일론 등을 들 수 있다. 또한, 상기 내열성 수지층(2)은, 단층(단일 연신 필름)으로 형성되어 있어도 되고, 또는, 예를 들어 연신 폴리에스테르 필름/연신 폴리아미드 필름을 포함하는 복층(연신 PET필름/연신 나일론 필름을 포함하는 복층 등)으로 형성되어 있어도 된다.
- [0047] 또한, 상기 내열성 수지층(외측층)(2)은, 내열성 수지가 도포됨으로써 형성된 수지층이어도 된다.
- [0048] 상기 내열성 수지층(2)의 두께는, 12 μ m 내지 50 μ m인 것이 바람직하다. 폴리에스테르 수지를 사용하는 경우에는 두께는 12 μ m 내지 50 μ m인 것이 바람직하고, 나일론 수지를 사용하는 경우에는 두께는 15 μ m 내지 50 μ m인 것이 바람직하다. 상기 적합 하한값 이상으로 설정함으로써 외장재(1)로서 충분한 강도를 확보할 수 있음과 함께, 상기 적합 상한값 이하로 설정함으로써 스트레치 성형시나 드로잉 성형 시의 응력을 작게 할 수 있어서 성형성을 향상시킬 수 있다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 상기 내열성 수지층(2)의 외측에(상기 내열성 수지층(2)에 있어서의 상기 금속박층(4)측과는 반대측에) 보호 수지층(7)이 적층되어 있을 필요가 있다. 상기 보호 수지층(7)은, 수지와, 해당 수지에 대하여 상용성을 갖지 않는 스페이서제(8)를 함유하고, 상기 스페이서제(8)의 일부가 상기 보호 수지층(7)의 표면으로부터 외측으로 돌출된 구성으로 되어 있다(도 2 참조).
- [0050] 본 실시 형태에서는, 상기 스페이서제는, 복수개의 스페이서제의 응집물(8)의 형태로 상기 보호 수지층(7) 중에 분산하여 함유되어 있다(도 2 참조). 상기 응집물을 구성하는 각 스페이서제의 평균 입자 직경이 1 μ m 내지 20 μ m인 것이 바람직하고, 5 μ m 내지 10 μ m인 것이 특히 바람직하다. 이렇게 하여, 상기 보호 수지층(7) 중에 있어서의 상기 스페이서제 응집물(8)의 긴 직경이 10 μ m 내지 120 μ m의 범위로 되어 있는 것이 바람직하다. 그 중에서도 상기 보호 수지층(7) 중에 있어서의 상기 스페이서제 응집물(8)의 긴 직경은, 40 μ m 내지 70 μ m의 범위로 되어 있는 것이 보다 바람직하고, 또한 50 μ m 내지 60 μ m의 범위로 되어 있는 것이 특히 바람직하다.

- [0051] 상기 스페이서제(8)나 스페이서제 응집물(8)은, 상기 보호 수지층(7)의 표면으로부터 외측으로 돌출되어 있는 돌출 높이 H가 $1\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다(도 2 참조). 돌출 높이 H가 $1\mu\text{m}$ 이상이면, 외장재(1)의 내찰과성을 더욱 향상시킬 수 있고, 외장재(1)를 성형할 때에는, 성형 형의 성형면과 보호 수지층(7)이 직접 접촉하는 것이 방지되므로, 성형성이 우수함과 함께, 성형한 외장재에 변색이 생기기 어렵다. 그 중에서도 상기 돌출 높이 H가 $1.5\mu\text{m}$ 내지 $10.0\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 또한, 상기 보호 수지층(7)의 표면으로부터 상기 스페이서제(8) 또는 /및 상기 스페이서제 응집물(8)이 외측으로 돌출되어 있는 돌출 높이가 $1\mu\text{m}$ 이상인 돌출 부분의 평면으로 본 면적이, 상기 보호 수지층(7)의 전체의 평면으로 본 면적의 4% 내지 20%인 것이 바람직하고, 6% 내지 15%인 것이 보다 바람직하고, 5% 내지 10%인 것이 특히 바람직하다.
- [0053] 상기 보호 수지층(7)을 구성하는 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응 생성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 폴리올로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 폴리에스테르폴리올, 폴리우레탄폴리올, 폴리에테르폴리올 등을 들 수 있다. 상기 폴리올의 중량 평균 분자량(Mw)은, 3000 내지 50000인 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 폴리이소시아네이트로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 톨릴렌다이소시아네이트(TDI), 헥사메틸렌다이소시아네이트(HMDI), TDI의 트리메틸올프로판 부가체, HMDI의 트리메틸올프로판 부가체 등을 들 수 있다. 그 중에서도 상기 폴리이소시아네이트로서는, TDI의 트리메틸올프로판 부가체, HMDI의 트리메틸올프로판 부가체 또는 「TDI의 트리메틸올프로판 부가체와 HMDI의 트리메틸올프로판 부가체의 혼합물」을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 스페이서제(8)로서는, 특별히 한정되지 않지만, 왁스류 및 폴리머 파우더로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 스페이서제를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 왁스류로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 탄화수소계 왁스, 저분자량 폴리에틸렌 왁스 등을 들 수 있다. 상기 폴리머 파우더로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 초고분자량 폴리에틸렌 파우더, 폴리에틸렌 파우더, 저분자량 폴리에틸렌 파우더, 폴리프로필렌 파우더, 저분자량 폴리프로필렌 파우더 등을 들 수 있다.
- [0056] 상기 스페이서제(8)의 중량 평균 분자량(분자량 분포가 없을 때는 간단히 「분자량」)은, 100 내지 6,000,000인 것이 바람직하고, 그 중에서도 1000 내지 8000의 범위인 것이 보다 바람직하고, 1000 내지 6000의 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0057] 상기 스페이서제(8)의 융점은, 50°C 내지 350°C 인 것이 바람직하고, 50°C 내지 180°C 인 것이 보다 바람직하고, 90°C 내지 160°C 인 것이 특히 바람직하다.
- [0058] 상기 스페이서제(8)의 밀도는, $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 인 것이 바람직하고, $0.88\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0059] 상기 보호 수지층(7)에 있어서의 스페이서제의 함유율은, 2질량% 내지 20질량%인 것이 바람직하다. 2질량% 이상이면 우수한 내찰과성 및 우수한 성형성을 충분히 확보할 수 있음과 함께, 20질량% 이하이면 보호 수지층의 보호 기능을 충분히 발휘시킬 수 있다. 그 중에서도 상기 보호 수지층(7)에 있어서의 스페이서제의 함유율은, 5질량% 내지 15질량%인 것이 바람직하다. 또한, 상기 보호 수지층(7)에 있어서의 상기 수지의 함유율은, 60질량% 내지 98질량%인 것이 바람직하다.
- [0060] 상기 보호 수지층(7)은, 미립자를 포함하는 매트제를 더 함유해도 된다. 이 경우, 상기 보호 수지층(7)의 평면으로 볼 때 해당 보호 수지층(7) 중의 상기 매트제의 긴 직경의 평균값이 $0.3\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하다. 상기 매트제는, 보호 수지층(7)의 표면에 요철 형상을 형성하고, 광을 난반사시킴으로써 보호 수지층(7)의 표면 광택도를 저하시키고, 차분한 느낌이 드는 외관을 형성하는 기능을 행하는 미립자이다. 상기 매트제로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 무기 미립자(예를 들어, 황산바륨 미립자, 실리카 미립자 등), 수지 비즈(예를 들어 아크릴 수지 비즈, 스티렌 수지 비즈 등) 등을 들 수 있다. 상기 매트제의 평균 입자 직경은, $0.5\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 특히 바람직하다. 상기 매트제로서 황산바륨 미립자를 사용하는 경우에는 평균 입자 직경이 $0.3\mu\text{m}$ 내지 $3\mu\text{m}$ 인 황산바륨 미립자를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 매트제로서 아크릴 수지 비즈를 사용하는 경우에는 평균 입자 직경이 $3\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 인 아크릴 수지 비즈를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0061] 상기 보호 수지층(7)의 두께(건조 후의 두께; 스페이서제의 돌출부를 제외함)는 0.5 μ m 내지 10 μ m인 것이 바람직하다.
- [0062] 상기 보호 수지층(7)의 형성 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 상기 내열성 수지층(2)의 표면에, 상기 수지와, 스페이서제(8)를 함유하는 수성 에멀전(수계 에멀전)을 도포하여 건조시킴으로써 보호 수지층(7)을 형성할 수 있다. 상기 도포 방법으로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 스프레이 코팅법, 그라비아 롤 코팅법, 리버스 롤 코팅법, 립 코팅법 등을 들 수 있다.
- [0063] 상기 열융착성 수지층(내측층)(3)은, 리튬 이온 이차 전지 등에서 사용되는 부식성이 강한 전해액 등에 대해서도 우수한 내약품성을 구비시킴과 함께, 외장재에 히트 시일성을 부여하는 역할을 담당하는 것이다.
- [0064] 상기 열융착성 수지층(3)으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 열 가소성 수지 미연신 필름층인 것이 바람직하다. 상기 열 가소성 수지 미연신 필름층(3)은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 올레핀계 공중합체, 이들의 산 변성물 및 아이오노머로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 열 가소성 수지를 포함하는 미연신 필름에 의해 구성되는 것이 바람직하다.
- [0065] 상기 열융착성 수지층(3)의 두께는, 20 μ m 내지 80 μ m로 설정되는 것이 바람직하다. 20 μ m 이상으로 함으로써 핀 홀의 발생을 충분히 방지할 수 있음과 함께, 80 μ m 이하로 설정함으로써 수지 사용량을 저감할 수 있어서 비용의 저감을 도모할 수 있다. 그 중에서도 상기 열융착성 수지층(3)의 두께는 30 μ m 내지 50 μ m로 설정되는 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 열융착성 수지층(3)은, 단층이어도 되고, 복층이어도 된다.
- [0066] 상기 열융착성 수지층(3)에는, 통상, 활제가 첨가된다. 상기 활제가 첨가되어 있음으로써 성형 시의 성형성을 향상시킬 수 있다. 상기 열융착성 수지층(3)에 있어서의 활제의 함유율은, 200ppm 내지 5000ppm의 범위로 설정되는 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 활제로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 포화 지방산 아미드, 불포화 지방산 아미드, 치환 아미드, 메틸올 아미드, 포화 지방산 비스아미드, 불포화 지방산 비스아미드, 지방산 에스테르 아미드, 방향족계 비스아미드 등을 들 수 있다.
- [0068] 상기 금속박층(4)은, 외장재(1)에 산소나 수분의 침입을 저지하는 가스 배리어성을 부여하는 역할을 담당하는 것이다. 상기 금속박층(4)으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 알루미늄박, 구리박 등을 들 수 있고, 알루미늄박이 일반적으로 사용된다. 상기 금속박층(4)의 두께는, 20 μ m 내지 100 μ m인 것이 바람직하다. 20 μ m 이상이면 금속박을 제조할 때의 압연 시의 핀 홀 발생을 방지할 수 있음과 함께, 100 μ m 이하이면 스트레치 성형이나 드로잉 성형 시의 응력을 작게 할 수 있어서 성형성을 향상시킬 수 있다.
- [0069] 상기 금속박층(4)은, 적어도 내측의 면(4a)(제2 접착제층(6)측의 면)에, 화성 처리가 실시되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 화성 처리가 실시되어 있는 것에 의해 내용물(전지의 전해액, 식품, 의약품 등)에 의한 금속박 표면의 부식을 충분히 방지할 수 있다. 예를 들어 다음과 같은 처리를 함으로써 금속박에 화성 처리를 실시한다. 즉, 예를 들어 탈지 처리를 행한 금속박의 표면에,
- [0070] 1) 인산, 크롬산 및 불화물의 금속염의 혼합물을 포함하는 수용액
- [0071] 2) 인산, 크롬산, 불화물 금속염 및 비금속염의 혼합물을 포함하는 수용액
- [0072] 3) 아크릴계 수지 또는 /및 페놀계 수지와, 인산과, 크롬산과, 불화물 금속염의 혼합물을 포함하는 수용액
- [0073] 의 어느 것을 도공한 후 건조함으로써 화성 처리를 실시한다.
- [0074] 상기 제1 접착제층(외측 접착제층)(5)으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 2액 반응형 접착제에 의해 형성된 접착제층 등을 들 수 있다. 상기 2액 반응형 접착제로서는, 예를 들어 폴리우레탄계폴리올, 폴리에스테르계폴리올 및 폴리에테르계폴리올로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리올의 1종 또는 2종 이상을 포함하는 제1액과, 폴리아이소시아네이트를 포함하는 제2액(경화제)으로 구성되는 2액 반응형 접착제들을 들 수 있다. 상기 제1 접착제층(5)은, 예를 들어 상기 2액 반응형 접착제들의 접착제가, 상기 「금속박층(4)의 상면」에, 또는/및 「상기 내열성 수지층(2)의 하면」에, 그라비아 코팅법 등의 방법에 의해 도포됨으로써 형성된다.
- [0075] 상기 제2 접착제층(내측 접착제층)(6)으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 폴리우레탄계 접착제, 아크릴계 접착제, 에폭시계 접착제, 폴리올레핀계 접착제, 엘라스토머계 접착제, 불소계 접착제등에 의해 형성된 접착제층을 들 수 있다. 그 중에서도 산 변성 올레핀계 수지(무수 말레인 산 변성 폴리프로필렌, 무수 말레인 산 변성 폴리에틸렌 등)를 포함하는 제1액과, 폴리아이소시아네이트를 포함하는 제2액(경화제)으로 구성되는 2

액 반응형 접착제를 사용하는 것이 바람직하고, 이 경우에는, 외장재(1)의 내전해액성 및 수증기 배리어성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0076] 또한, 상기 실시 형태에서는, 제1 접착제층(5)과 제2 접착제층(6)을 마련한 구성을 채용하고 있지만, 이들 양층(5, 6)은, 모두 필수인 구성층이 아니고, 이들을 마련하지 않는 구성을 채용해도 된다.

[0077] 이렇게 하여, 본 발명에 관한 축전 디바이스용 외장재(1)를 성형(딥 드로잉 성형, 스트레치 성형 등)함으로써, 도 3에 도시된 바와 같은 축전 디바이스용 외장 케이스(1A)를 얻을 수 있다. 상기 축전 디바이스용 외장 케이스(1A)의 형상으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 도 3에 도시된 바와 같은 하나의 면(상면)이 개방된 대략 직육면체 형상 등을 들 수 있다.

[0078] 다음에, 본 발명에 관한 축전 디바이스(30)의 일 실시 형태를 도 3에 도시한다. 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 축전 디바이스용 외장재(1)를 성형하여 얻어진 외장 케이스(1A)의 수용 오목부 내에, 대략 직육면체 형상의 축전 디바이스 본체부(31)가 수용되어, 해당 축전 디바이스 본체부(31) 상에 본 발명의 축전 디바이스용 외장재(1)가 그 내측층(3)측을 내측(하측)으로 하여 배치되고, 해당 평면형 외장재(1)의 내측층(3)의 주연부와, 상기 외장 케이스(1A)의 플랜지부(밀봉용 주연부)(29)의 내측층(3)이 히트 시일에 의해 시일 접합되어 밀봉됨으로써, 본 발명의 축전 디바이스(30)가 구성되어 있다.

[0079] 도 4에 있어서, 부호 39는, 상기 외장재(1)의 주연부와, 상기 외장 케이스(1A)의 플랜지부(밀봉용 주연부)(29)가 접합(융착)된 히트 시일부이다.

[0080] 상기 축전 디바이스 본체부(31)로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 전지 본체부, 캐패시터 본체부, 콘덴서 본체부 등을 들 수 있다.

[0081] 실시예

[0082] 다음에, 본 발명의 구체적 실시예에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예의 경우에 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0083] <사용된 스페이서제>

[0084] (폴리에틸렌 왁스 A)

[0085] 평균 입자 직경이 $9\mu\text{m}$, 중량 평균 분자량(Mw)이 3000, 용점이 120°C , 밀도가 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ 인 폴리에틸렌 왁스(왁스류)

[0086] (폴리에틸렌 왁스 B)

[0087] 평균 입자 직경이 $12\mu\text{m}$, 중량 평균 분자량(Mw)이 4000, 용점이 128°C , 밀도가 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 인 폴리에틸렌 왁스(왁스류)

[0088] (폴리에틸렌 왁스 C)

[0089] 평균 입자 직경이 $5\mu\text{m}$, 중량 평균 분자량(Mw)이 6000, 용점이 116°C , 밀도가 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 인 폴리에틸렌 왁스(왁스류)

[0090] (PTFE 왁스 D)

[0091] 평균 입자 직경이 $2\mu\text{m}$, 중량 평균 분자량(Mw)이 5000, 용점이 320°C , 밀도가 $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 왁스(왁스류)

[0092] (저분자량 폴리에틸렌 파우더)

[0093] 평균 입자 직경이 $20\mu\text{m}$, 중량 평균 분자량(Mw)이 8500, 용점이 121°C , 밀도가 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 인 저분자량 폴리에틸렌(PE) 파우더(저분자량 폴리프로필렌 파우더)

[0094] 평균 입자 직경이 $15\mu\text{m}$, 중량 평균 분자량(Mw)이 7000, 용점이 145°C , 밀도가 $0.89\text{g}/\text{cm}^3$ 인 저분자량 폴리프로필렌(PP) 파우더.

[0095] <실시예 1>

[0096] 중량 평균 분자량(Mw)이 9800인 폴리에스테르폴리올 100질량부, 폴리이소시아네이트로서 헥사메틸렌디이소시아네이트의 트리메틸올프로판 부가체(HMDI의 TMP 부가체) 15질량부, 스페이서제로서 상기 폴리에틸렌 왁스 A(왁스

류) 5질량부, 제1매트제로서 평균 입자 직경이 $2\mu\text{m}$ 인 아크릴 수지 비즈 12질량부, 제2 매트제로서 평균 입자 직경이 $0.8\mu\text{m}$ 인 황산바륨 3질량부, 톨루엔과 메틸에틸케톤의 혼합 용매(톨루엔 100질량부+메틸에틸케톤 100질량부) 200질량부를 혼합하여 보호 수지층 형성용 수지 조성물 A를 얻었다.

[0097] 이 보호 수지층 형성용 수지 조성물 A에 있어서, 폴리에스테르폴리올의 OH에 대한 폴리이소시아네이트의 NCO의 비율(NCO/OH)은 1.8이었다.

[0098] 다음에, 동시 2축 연신법으로 연신하여 얻어진, 두께 $15\mu\text{m}$ 의 2축 연신 나일론(6나일론) 필름(2)의 한쪽 면에, 상기 보호 수지층 형성용 수지 조성물 A를 그라비아 롤 코팅법에 의해 도포하여 건조시킨 후, 60°C 환경 하에서 3일 방치함으로써 경화 반응을 진행시키고, 형성량 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 의 보호 수지층(7)을 형성했다.

[0099] 한편, 두께 $35\mu\text{m}$ 의 알루미늄박(JIS A8021에서 규정되어 있는 ○재)(4)의 양면에 폴리아크릴산, 크롬산 금속염, 인산, 물, 이소프로필알코올(IPA)을 포함하는 화성 처리액을 도포하고, 180°C 에서 건조를 행하고, 크롬 부착량이 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 가 되도록 했다.

[0100] 다음에, 상기 화성 처리 완료 알루미늄박(4)의 한쪽 면에, 폴리에스테르폴리올 및 톨릴렌디이소시아네이트의 트리메틸올프로판 부가체(TDI의 TMP 부가체)를 함유하는 2액 경화형 폴리에스테르계폴리우레탄 외측 접착제(5)를 통하여 상기 2축 연신 나일론 필름(2)의 다른 쪽 면(상기 보호 수지층(7)이 형성된 측과 반대측의 면)을 접합하고, 이어서 알루미늄박(4)의 다른 쪽 면(4a)에, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌 및 헥사메틸렌디이소시아네이트(HMDI)를 함유하는 2액 경화형 내측 접착제(6)를 통하여 두께 $30\mu\text{m}$ 의 미연신 폴리프로필렌 필름(열융착성 수지층)(3)을 접합한 후, 40°C 환경 하에 5일간 방치함으로써, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0101] 또한, 상기 미연신 폴리프로필렌 필름(3)으로서, $4\mu\text{m}$ 의 랜덤 폴리프로필렌층(에루크산아미드 함유율 1000ppm, 실리카 미립자 함유율 5000ppm)/ $22\mu\text{m}$ 의 블록 폴리프로필렌층(에루크산아미드 함유율 2000ppm)/ $4\mu\text{m}$ 의 랜덤 폴리프로필렌층(에루크산아미드 함유율 1000ppm, 실리카 미립자 함유율 5000ppm)의 3층 적층 구성의 필름을 사용했다. 또한, 상기 외측 접착제(5)의 도포량을 $3\text{g}/\text{m}^2$ 로 설정하고, 상기 내측 접착제(6)의 도포량을 $3\text{g}/\text{m}^2$ 로 설정했다.

[0102] <실시예 2>

[0103] 보호 수지층 형성용 수지 조성물에 있어서의 폴리에틸렌 왁스 A(왁스류)의 배합량을 10질량부로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0104] <실시예 3>

[0105] 보호 수지층 형성용 수지 조성물에 있어서의 폴리에틸렌 왁스 A(왁스류)의 배합량을 15질량부로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0106] <실시예 4>

[0107] 폴리이소시아네이트로서, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 트리메틸올프로판 부가체(HMDI의 TMP 부가체) 15질량부 대신에, 「헥사메틸렌디이소시아네이트의 트리메틸올프로판 부가체(HMDI의 TMP 부가체) 8질량부 및 톨릴렌디이소시아네이트의 트리메틸올프로판 부가체(TDI의 TMP 부가체) 7질량부」를 사용한 것 이외는, 실시예 2와 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0108] <실시예 5>

[0109] Mw가 9800인 폴리에스테르폴리올 100질량부 대신에, 중량 평균 분자량(Mw)이 14500인 폴리우레탄폴리올 100질량부를 사용함과 함께, 「폴리에틸렌 왁스 A」 10질량부 대신에, 상기 폴리에틸렌 왁스 B(왁스류) 10질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 4와 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0110] <실시예 6>

[0111] 「폴리에틸렌 왁스 A」 10질량부 대신에, 상기 PTFE 왁스 D(왁스류) 5질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 4와 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0112] <실시예 7>

[0113] 「폴리에틸렌 왁스 B」 10질량부 대신에, 상기 PTFE 왁스 D(왁스류) 5질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 5와

동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0114] <실시예 8>

[0115] 제1 매트체로서, 평균 입자 직경이 $2\mu\text{m}$ 인 아크릴 수지 비즈 12질량부 대신에, 평균 입자 직경이 $3\mu\text{m}$ 인 우레탄 수지 비즈 12질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 7과 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0116] <실시예 9>

[0117] 「PTFE 왁스 D」 5질량부 대신에, 상기 「폴리에틸렌 왁스 C」 5질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 8과 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0118] <실시예 10>

[0119] 「PTFE 왁스 D」 5질량부 대신에, 상기 저분자량 PE 파우더 3질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 7과 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0120] <실시예 11>

[0121] 「PTFE 왁스 D」 5질량부 대신에, 상기 저분자량 PE 파우더 5질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 7과 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0122] <실시예 12>

[0123] 「PTFE 왁스 D」 5질량부 대신에, 상기 저분자량 PP 파우더 3질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 7과 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0124] <실시예 13>

[0125] 「PTFE 왁스 D」 5질량부 대신에, 상기 저분자량 PP 파우더 5질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 7과 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0126] <실시예 14>

[0127] Mw가 9800인 폴리에스테르폴리올 100질량부 대신에, 중량 평균 분자량(Mw)이 14500인 폴리우레탄폴리올 100질량부를 사용함과 함께, 「폴리에틸렌 왁스 A」 5질량부 대신에, 상기 저분자량 PE 파우더 3질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0128] <실시예 15>

[0129] Mw가 9800인 폴리에스테르폴리올 100질량부 대신에, 중량 평균 분자량(Mw)이 14500인 폴리우레탄폴리올 100질량부를 사용함과 함께, 「폴리에틸렌 왁스 A」 5질량부 대신에, 상기 저분자량 PP 파우더 3질량부를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 도 1에 나타내는 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.

[0130] <비교예 1>

[0131] 보호 수지층 형성용 수지 조성물에 있어서 폴리에틸렌 왁스 A(스페이서제)를 배합하지 않는(함유하지 않음) 조성으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 축전 디바이스용 외장재를 얻었다.

표 1

보호 수지층											등축 높이 H (μm)	등축 높이가 1 μm 이상인 등축 부분의 평면으로 본 면적 비율 (%)
수지			스페이서제									
폴리올	폴리 이소시아네이트	종류	함유율 (질량%)	첨가 전 입자 직경 (μm)	응집물 입자 직경 (μm)	밀도 (g/cm^3)	융점 ($^{\circ}\text{C}$)	M_w				
실시예 1	폴리에스테르폴리올	PE 왁스 A	3.7	9	50	0.96	120	3000	4.0	6.5		
실시예 2	폴리에스테르폴리올	PE 왁스 A	7.1	9	50	0.96	120	3000	5.0	9.5		
실시예 3	폴리에스테르폴리올	PE 왁스 A	10.3	9	50	0.96	120	3000	6.0	13.0		
실시예 4	폴리에스테르폴리올	PE 왁스 A	7.1	9	50	0.96	120	3000	5.0	8.0		
실시예 5	폴리우레탄폴리올	PE 왁스 B	7.1	12	70	0.98	128	4000	8.0	9.0		
실시예 6	폴리에스테르폴리올	PTFE 왁스 D	3.7	2	20	2.10	320	5000	4.0	4.0		
실시예 7	폴리우레탄폴리올	PTFE 왁스 D	3.7	2	20	2.10	320	5000	4.0	4.0		
실시예 8	폴리우레탄폴리올	PTFE 왁스 D	3.7	2	20	2.10	320	5000	4.0	4.0		
실시예 9	폴리우레탄폴리올	PE 왁스 C	3.7	5	30	0.95	116	6000	3.0	5.0		
실시예 10	폴리우레탄폴리올	저분자량 PE 파우더	2.3	20	60	0.94	121	8500	8.0	5.0		
실시예 11	폴리우레탄폴리올	저분자량 PE 파우더	3.7	20	80	0.94	121	8500	9.0	7.0		
실시예 12	폴리우레탄폴리올	저분자량 PP 파우더	2.3	15	60	0.89	145	7000	8.0	5.0		
실시예 13	폴리우레탄폴리올	저분자량 PP 파우더	3.7	15	90	0.89	145	7000	9.0	7.0		
실시예 14	폴리우레탄폴리올	저분자량 PE 파우더	2.3	20	60	0.94	121	8500	8.0	5.0		
실시예 15	폴리우레탄폴리올	저분자량 PP 파우더	2.3	15	60	0.89	145	7000	8.0	7.0		
비교예 1	폴리에스테르폴리올	이소시아네이트 E							0.4	0.0		

- * 1) 응집물의 긴 직경: 보호 수지층 중의 스페이서제 응집물의 평면으로 본 긴 직경 평균값
- * 2) 첨가 전 입자 직경: 스페이서제 응집물을 구성하는 각 스페이서제의 평균 입자 직경
- * 3) 스페이서제의 함유율: 보호 수지층 중의 스페이서제의 함유율
- * 4) 이소시아네이트 E: HMDI의 TMP 부가제
- * 5) 이소시아네이트 G: HMDI의 TMP 부가제 및 TDI의 TMP 부가제의 등량 혼합 경화제

표 2

	내찰과성 평가	변색 방지성 평가	
		성형 깊이 4mm 의 성형 후	성형 깊이 6mm 의 성형 후
실시예 1	○	○	△
실시예 2	○	◎	◎
실시예 3	○	○	△
실시예 4	○	◎	○
실시예 5	○	◎	○
실시예 6	○	◎	○
실시예 7	○	◎	◎
실시예 8	○	◎	◎
실시예 9	○	◎	◎
실시예 10	○	○	△
실시예 11	○	○	○
실시예 12	○	○	△
실시예 13	○	○	○
실시예 14	○	○	△
실시예 15	○	○	△
비교예 1	△	×	×

[0133]

[0134]

또한, 표 1, 2 중에 있어서, 제1 매트제 및 제2 매트제의 내용(종류, 평균 입자 직경, 배합량)의 기재는 생략했다(상기 실시예란에 기재되어 있음).

[0135]

상기한 바와 같이 하여 얻어진 각 축전 디바이스용 외장재에 대하여 하기 평가법에 기초하여 평가를 행했다. 그 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0136]

또한, 표 1에 있어서의 「돌출 높이 H(μm)」는, 축전 디바이스용 외장재의 단면(도 2 참조)을 SEM(주사 전자 현미경)에 의해 관찰함으로써, 스페이서제 응집물이 보호 수지층의 표면으로부터 외측으로 돌출되어 있는 돌출 높이를 10점의 스페이서제 응집물에 대하여 구하고, 이들 10점의 돌출 높이를 평균한 평균값(돌출 높이 H)이다.

[0137]

또한, 표 1에 있어서의 「돌출 높이가 $1\mu\text{m}$ 이상인 돌출 부분의 평면으로 본 면적 비율(%)」은, 축전 디바이스용 외장재의 보호 수지층측 표면을 SEM(주사 전자 현미경)에 의해 세로 $50\mu\text{m} \times$ 가로 $50\mu\text{m}$ 의 정사각형의 영역($2500\mu\text{m}^2$)을 평면으로 보아 관찰하고, 다음 식으로 구해진 면적 비율을 의미한다. 즉, 상기 SEM에서의 평면으로 본 관찰에 의해 구해진 「보호 수지층의 표면으로부터 스페이서제 응집물이 외측으로 돌출되어 있는 돌출 높이가 $1\mu\text{m}$ 이상인 돌출 부분의 평면으로 본 면적」을 「 $S(\mu\text{m}^2)$ 」라 했을 때, 다음 식으로 구해진 면적 비율이다.

[0138]

면적 비율(%) = $(S/2500) \times 100$

[0139]

또한, 표 1에 있어서의 「응집물의 긴 직경」은, 축전 디바이스용 외장재의 보호 수지층측 표면을 SEM(주사 전자 현미경)을 사용하여 평면으로 보아 관찰하고, 이 SEM에서의 평면으로 본 관찰에 의해 임의의 10개의 스페이서제 응집물의 평면으로 본 긴 직경(W)을 구해, 이들을 평균한 평균값(스페이서제 응집물의 평균 긴 직경)이다(도 2 참조).

[0140]

<내찰과성 평가법>

[0141]

테스티 산교사제의 학진법 마찰 견뢰도 시험 기기(하중 200g의 알루미늄 지그 부착)를 사용하여 상기 알루미늄 지그를 축전 디바이스용 외장재의 표면(보호 수지층(7)의 표면)에 있어서 10회 왕복시켜 접촉시킨 후, 표면에서의 흠집의 유무나 정도를 눈으로 보아 조사하여, 하기 판정 기준에 기초하여 내찰과성을 평가했다.

[0142]

(판정 기준)

[0143]

「○」: 보호 수지층의 표면에 흠집이 전혀 없다

- [0144] 「△」: 보호 수지층의 표면에 흠집이 약간 보이지만, 거의 눈에 띄지 않는다
- [0145] 「×」: 보호 수지층의 표면에 명료하게 흠집이 관찰되었다.
- [0146] <변색 방지성 평가법>
- [0147] 가부시키가이샤 아마다체 스트레치 성형기(제품 번호: TP-25C-X2)를 사용하여 축전 디바이스용 외장재에 대하여 누름 압력 0.3MPa로 스트레치 성형을 행함으로써, 세로 55mm×가로 35mm×깊이 4mm의 직육면체 형상의 제1 축전 디바이스용 외장 케이스(상면이 개방된 직육면체 형상의 성형체)(1A)를 얻는다(도 3 참조). 얻어진 상기 제1 외장 케이스의 양면에 대하여 눈으로 보아 변색의 유무나 그 정도를 조사하여, 하기 판정 기준에 기초하여 변색 방지성을 평가했다. 그 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0148] 또한, 축전 디바이스용 외장재에 대하여 누름 압력 0.25MPa로 상기한 바와 마찬가지로 스트레치 성형을 행함으로써, 세로 55mm×가로 35mm×깊이 6mm의 직육면체 형상의 제2 축전 디바이스용 외장 케이스(상면이 개방된 직육면체 형상의 성형체)(1A)를 얻는다(도 3 참조). 얻어진 제2 외장 케이스의 양면에 대하여 눈으로 보아 변색의 유무나 그 정도를 조사하고, 하기 판정 기준에 기초하여 변색 방지성을 평가했다. 그 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0149] (판정 기준)
- [0150] 「◎」: 외장 케이스의 양면 모두 성형 전후로 변색은 전혀 보이지 않았다
- [0151] 「○」: 외장 케이스의 보호 수지층측 표면에 성형 전후로 극히 미소한 변색이 보였지만, 제품으로서 전혀 문제가 없는 레벨이다
- [0152] 「△」: 외장 케이스의 보호 수지층측 표면에 성형 전후로 약간의 변색이 보인 정도이고, 제품으로서 사용할 수 있는 레벨이다
- [0153] 「×」: 외장 케이스의 보호 수지층측 표면에 성형 전후로 명료한 변색이 보였다.
- [0154] 표에서 명백해진 바와 같이, 본 발명에 관한 실시예 1 내지 15의 축전 디바이스용 외장재는, 내찰과성이 우수함과 함께, 성형에 의한 변색이 발생하기 어려워져 변색 방지성이 우수했다.
- [0155] 이에 비하여, 보호 수지층에 있어서 스페이서제를 비첨가로 한 비교예 1에서는, 내찰과성이 불충분하고, 성형에 의한 변색의 변색 방지성이 뒤떨어졌다.

산업상 이용가능성

- [0156] 본 발명에 관한 축전 디바이스용 외장재는, 구체예로서, 예를 들어
- [0157] · 리튬 2차 전지(리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지 등) 등의 축전 디바이스
- [0158] · 리튬 이온 캐패시터
- [0159] · 전기 이중층 콘덴서
- [0160] 등의 각종 축전 디바이스의 외장재로서 사용된다. 또한, 본 발명에 관한 축전 디바이스는, 상기 예시한 축전 디바이스 외에도, 모든 고체 전지도 포함한다.
- [0161] 본 출원은, 2018년 5월 2일자로 출원된 일본 특허 출원 제2018-88642호 공보의 우선권 주장을 수반하는 것이며, 그 개시 내용은, 그대로 본원의 일부를 구성하는 것이다.
- [0162] 여기에서 사용된 용어 및 설명은, 본 발명에 관한 실시 형태를 설명하기 위해서 사용된 것으로서, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 청구범위 내라면, 그 정신을 일탈하는 것이 아닌 한 어떠한 설계적 변경도 허용하는 것이다.

부호의 설명

- [0163] 1: 축전 디바이스용 외장재
- 2: 내열성 수지층(외측층)
- 3: 열융착성 수지층(내측층)

4: 금속박층

7: 보호 수지층

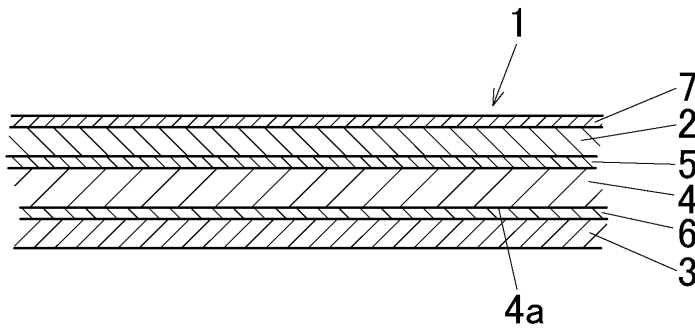
8: 스페이서제(스페이서제 응집물)

H: 돌출 높이(보호 수지층의 표면으로부터의 스페이서제의 일부의 돌출 높이)

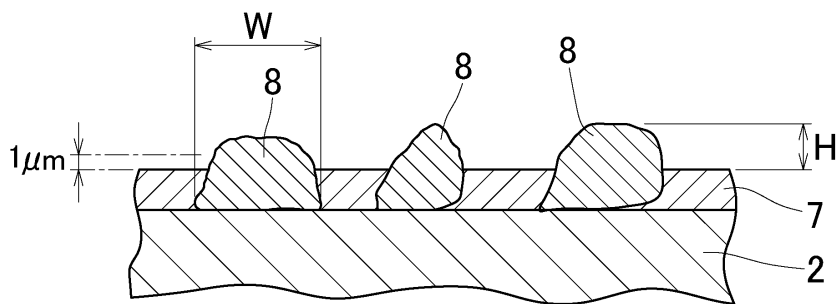
W: 스페이서제 응집물의 평면으로 본 긴 직경

도면

도면1



도면2



도면3

